

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Image 11771

Application No.: 10/064,791
Applicant: Boris A. Movchan et al
Filed: August 16, 2002
Group Art Unit: 771
Examiner: Hai Vo

Confirmation No. 4089



Docket No.: 13DV-13975
Customer Number: 30952

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria VA 22313-1450

RESPONSE TO EXAMINER'S REQUEST

Enclosed is the Certified copy of the Priority document, Ukrainian patent application No. 2002010240, filed January 9, 2002, for the above-identified US patent application.

Should the Examiner have any questions with respect to any matter now of record, Applicants' representative may be reached at (219) 462-4999.

Respectfully submitted,

By *Domenica N.S. Hartman*
Domenica N.S. Hartman
Reg. No. 32,701

February 5, 2004
Hartman & Hartman, P.C.
Valparaiso IN 46383
TEL.# (219) 462-4999
FAX# (219) 464-1166

Enclosure: Certified copy of Ukrainian patent application

I hereby certify that this document is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to Mail Stop Non Fee Amendment, Commissioner for Patents, PO Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below:

May 6 Harris
Signature

2/5/04
Date

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ПРОМИСЛОВОЇ ВЛАСНОСТІ
(УКРПАТЕНТ)

Україна, 04119, м. Київ-119, вул. Сім'ї Хохлових, 15, тел./факс 458-06-11
Україна, МСП 04655, м. Київ-53, Львівська площа, 8, тел. 212-50-82, факс 212-34-49

№ 1454/07

08" 11 2002 р.

Міністерство освіти і науки України цим засвідчує, що
додані матеріали є точним відтворенням первісного опису,
формули і креслень заявки № 2002010240 на видачу патенту на
винахід, поданої 09.01.2002

Назва винаходу:

СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ТЕРМІЧНО-
СТАБІЛЬНОГО ПОКРИТТЯ, ЩО СТВОРЮЄ
ТЕРМІЧНИЙ БАР'ЄР, ТА ПОКРИТТЯ
ОТРИМАНЕ ЗА ЦИМ СПОСОБОМ

Заявник:

ДЖЕНЕРАЛ ЕЛЕКТРИК КОМПАНІ (US)

Дійсні автори:

Мовчан Б.О., Рудий Ю.Е., Нероденко Л.М.,
Даролія Р. (US), Спітсберг І. (US), Томпсон А.М.
(US), Джонсон К.А. (US), Вортмен Д.Д. (US)

За дорученням Державного департаменту інтелектуальної власності

 А.Красовська

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

МПК⁷ B 32 B 5/14, 15/04
B 05 D 1/10
C 23 C 4/02, 16/00

ТЕРМОСТАБІЛІЗОВАНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОГО БАР'ЄРУ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

ЗАЯВА СТОСОВНО ДОСЛІДЖЕНЬ ЧИ РОЗРОБКИ, ЩО ОТРИМУВАЛИ
ФЕДЕРАЛЬНУ ПІДТРИМКУ

[0001] Описаний тут винахід був зроблений в ході виконання чи за контрактом або субдоговором в його рамках (чи грантом) з Міністерством військово-морських сил.

ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ ВІНАХОДУ

[0002] Даний винахід стосується теплоізоляційних покриттів для компонентів, які зазнають дії високих температур, таких як агресивне теплове середовище газотурбінного двигуна. Більш конкретно, даний винахід стосується способу стабілізації мікроструктури покриття для створення теплового бар'єру (ПТБ) шляхом співсаджень елементарного карбону для створення додаткової тонкодисперсної стабільної пористості у ПТБ, що приводить до нижчої теплопровідності та більшої стійкості до погіршення ізоляційних властивостей під час перевищення розрахункового температурного режиму.

[0003] Існує постійне прагнення до підвищення робочої температури газотурбінних двигунів з метою підвищення їх ефективності. Однак з підвищенням робочих температур має відповідно зростати високотемпературна стійкість компонентів, які знаходяться на шляху гарячих газів у двигуні. Істотне поліпшення високотемпературних характеристик було досягнуто завдяки створенню надміцних сплавів (суперсплавів) на основі нікелю та кобальту. Проте, при використанні для виготовлення компонентів турбіни секцій камери згоряння та форсажної камери газотурбінного двигуна лише такі сплави часто є сприйнятливими до пошкодження внаслідок оксидації та високотемпературної корозії, і тому не можуть зберігати достатні механічні властивості. З цієї причини такі компоненти часто захищають за допомогою системи покриття для створення теплового бар'єру (ПТБ). Системи ПТБ типово включають сполучний шар для захисту від середовища та теплоізоляційне керамічне покриття, яке звичайно називають ПТБ. Матеріали сполучного покриття, які широко використовуються в системах ПТБ, включають стійкі до оксидації

зовнішні покриття, такі як MCoAlX (де М позначає ферум, кобальт та/або нікол, а Х позначає ітрій чи інший рідкісноземельний елемент) та стійкі до окисації дифузійні покриття, такі як дифузійні алюмініди, які містять нікол-алюмінієві (NiAl) інтерметалічні сполуки.

[0004] Керамічні матеріали і, зокрема, бінарний оксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію (YSZ), широко використовуються як матеріали ПТБ внаслідок їх високої теплоємності, низької теплопровідності та відносної зручності нанесення методами плазмового напилення, газополуменового напилення та конденсації з парової фази (PVD). У процесах плазмового напилення матеріал покриття має звичайно форму порошку, який розплавляється плазмою на виході з розпилювача. В результаті нанесене плазмовим напиленням ПТБ, що складається з послідовно нанесених розплавлених “ляпок” і має мікроструктуру, яка характеризується розплюснутими зернами неправильної форми з певним ступенем неоднорідності та пористості. ПТБ, що використовуються на ділянках найвищої температури газотурбінних двигунів, часто наносять методом електронно-променевої конденсації з парової фази (EBPVD), який дає стовпчасту, стійку до напруження зернову структуру, здатну розширюватись та стискуватись без виникнення ушкоджуючих напружень, що призводять до розтріскування. Аналогічні стовпчасті мікроструктури можуть бути одержані з використанням інших атомних та молекулярних процесів у паровій фазі, таких як розпилювання (наприклад, при високому чи низькому тиску, зі стандартним чи колімованим факелом), іонно-плазмові осадження, та усі форми процесів нанесення з розплавленням та осадженням з парової фази (наприклад, катодна дуга, лазерне розплавлення і т.п.).

[0005] Для того, щоб ПТБ залишалося ефективним протягом запланованого життєвого циклу компонента, який воно захищає, важливо, щоб ПТБ мало та зберігало низьку теплопровідність на протязі життя компонента, включаючи періоди перевищення розрахункового температурного режиму. Однак відомо, що теплопровідність матеріалів ПТБ, таких як YSZ, підвищується з часом під впливом робочого середовища газотурбінного двигуна. В результаті ПТБ для компонентів газотурбінного двигуна часто наносять з більшою товщиною, ніж це було б потрібним в іншому випадку. За іншим варіантом компоненти з внутрішнім охолодженням, такі як лопаті та сопла, повинні бути розраховані на більший потік охолоджувача. Обидва ці рішення є небажаними з причин, пов'язаних з витратами, терміном життя компонента та ефективністю двигуна. В результаті, як можна зрозуміти, бажано подальші удосконалення в технології ПТБ, зокрема, тому, що ПТБ використовуються для теплоізоляції компонентів, призначених для двигунів більш вибагливої конструкції.

[0006] Патент США № 5906895 на ім'я Hamada et al. розкриває спосіб інгібування погіршення теплових властивостей ПТБ шляхом пригнічення механізму реакційного спікання, що, як стверджується, відбувається в ПТБ при високих температурах. У Hamada et al. говориться про те, що до ПТБ з YSZ, нанесеного методом плазмового напилення, вводиться високотемпературна сполука (така як карбід, нітрид чи інший високотемпературний матеріал). У відповідності до трьох методик плазмового напилення, описаних Hamada et al., високотемпературна сполука, певно, має форму ляпок, розподілених усередині ПТБ у результаті процесу плазмового напилення. Згідно з четвертою методикою, описаною Hamada et al., плазмово-напилений ПТБ просочують газоподібними вихідними матеріалами для одержання високотемпературної сполуки, які, певно, утворюють покриття зі сполуки на міжляпкових межах пористого ПТБ. Після такої обробки залишки газоподібних вихідних матеріалів природно виходять з ПТБ по тих самих проходах, по яких газ проникав до ПТБ. В кожному способі, як стверджується, високотемпературна сполука пригнічує реакційне спікання ПТБ з YSZ за якимось механізмом, що не роз'яснюється.

[0007] У переуступленій на користь громадськості патентній заявці США № [№ справи повіреного 13DV13322] на ім'я Rigney et al. підвищена термостабільність ПТБ досягається шляхом інгібування росту зерен (укрупнення), спікання та перерозподілу пір за розміром (злиття чи укрупнення малих пір з утворенням більших за розміром пір) при перевищенні розрахункового температурного режиму. Згідно з Rigney et al., опір теплопередачі крізь ПТБ визначається частково кількістю мікроструктурних дефектів у зернах ПТБ. Rigney et al. стверджують, що такі дефекти можуть бути створені шляхом проведення індукованих складом композиції реакцій утворення дефектів та процес-індукованої пористості, причому перші включають вакансії, спричинені необхідністю збереження зарядової нейтральності в іонних твердих речовинах, як у випадку YSZ, де заміщення оксиду цирконію (ZrO_2) на оксид ітрію (Y_2O_3) у решітці створює вакансію. З іншого боку, процес-індукована пористість включає пороутворення, яке відбувається під час нанесення покриття, коли компонент повертають відносно джерела нанесення. Найпростішим прикладом є взаємодія парів з поверхнею за механізмами "схід-захід сонця", що спостерігаються при обертанні компоненту під час нанесення ПТБ з парової хмари, такого як нанесення методом PVD, результатом якого є текстурований ріст покриття, в якому відбувається утворення пір між стовпчиками, у стовпчиках та між вторинними гілками росту, що знаходяться в стовпчиках.

[0008] Rigney et al. описують методику, яка дозволяє зберігти у ПТБ процес-індуковану пористість шляхом введення до мікроструктури ПТБ високодисперсних дрібнокристалічних речовин. Конкретніше, Rigney et al. стверджують, що обмежена кількість високодисперсного карбідного та/або нітридного дрібнокристалічного матеріалу, утвореного на місцях дефектів, пір та міжзеренних меж мікроструктури ПТБ, дозволяє зафіксувати міжзеренні межі ПТБ та інгібувати спікання, укрупнення зерен та перерозподіл пір за розміром при перевищеннях розрахункового температурного режиму, результатом чого є стабілізація мікроструктури і, отже, теплопровідності ПТБ. Rigney et al. стверджують, що придатні методики карбідування/нітридування включають нанесення ПТБ з використанням методу конденсації з парової фази в атмосфері, яка містить пари, гази чи сполуки карбону та/або нітрогену, та/або термообробку у присутності газу, що містить карбон та/або нітроген у вигляді газів чи сполук. На відміну від Namada et al., для фіксації міжзеренних меж ПТБ карбідні/нітридні дрібнокристалічні речовини повинні мати вигляд дуже високодисперсних дрібнокристалічних матеріалів.

[0009] Хоч введення карбідних/нітридних осадів за Rigney et al. дозволяє одержати ПТБ з більш стабільними мікроструктурами, були б бажаними подальші удосконалення мікроструктури ПТБ та процесів їх одержання з метою поліпшення термостабільності, що дозволить використовувати тонші ПТБ та/або, якщо це можливо, нижчі витрати охолоджувального повітря, тим самим зменшуючи технологічні витрати та вартість матеріалів і збільшуючи тривалість життя компонентів та ефективність двигуна.

СТИСЛИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

[0010] Даний винахід загалом пропонує покриття для створення теплового бар'єру (ПТБ) та спосіб формування покриття на компоненті, призначеному для використання в агресивному середовищі, такому як виготовлені з надміцних сплавів компоненти турбіни, камери згоряння та форсажної камери газотурбінного двигуна. Спосіб за цим винаходом, зокрема, стосується одержання більш стабілізованої мікроструктури ПТБ шляхом інгібування росту зерен, спікання та укрупнення чи злиття пір у ПТБ протягом періодів перевищення розрахункового температурного режиму. Поліпшення, які забезпечує цей винахід, є особливо очевидними для ПТБ, що мають стовпчасту структуру зерен, таких як нанесені методом EB-PVD та іншими PVD-методиками, хоч винахід можливо застосовувати також для ПТБ, нанесених такими методами, як плазмове напилення.

[0011] Винахід загалом стосується ПТБ, мікроструктура якого містить елементарний карбон та/або карбонвмісний газ, які збільшують вихідну величину пористості ПТБ і утворюють додаткові дрібні закриті пори у ПТБ під час наступних перевищень розрахункового температурного режиму. Далі винахід охоплює спосіб, за яким дрібнокристалічний матеріал елементарного карбону і, можливо, дрібнокристалічні карбіди вводять шляхом випаровування до мікроструктури ПТБ. Згідно з винаходом, якщо елементарний карбон наносять співосадженням методом EBPVD з теплоізоляційним матеріалом ПТБ, усередині ПТБ утворюються високодисперсні субзернинні мікроструктури, разом з численними дрібними лінійними порами на ділянках відкладання карбонових чи карбідних кластерів. Цю пористість (як відкриту, так і закриту) пояснюють ефектом “екранування”, який виникає в результаті процесу EBPVD. Було виявлено, що на цих ділянках утворюється додаткова дрібна та стабільна пористість під час наступних періодів перевищення розрахункового температурного режиму, коли відбувається спікання ПТБ. Вважається, що ця додаткова пористість є результатом утворення карбонвмісних газів при розкладі кластерів елементарного карбону (і, можливо, карбідних кластерів) при високих температурах, які як нерозчинні у матеріалі ПТБ захоплюються усередині ПТБ внаслідок часткового спікання матеріалу ПТБ, під час якого вихідна дрібна пористість ПТБ за відомим рівнем техніки часто зникає в результаті процесу укрупнення (злиття) пір. Вважається, що тиск, який захоплений газ чинить на оточуючий матеріал ПТБ, інгібує укрупнення пір та процеси перерозподілу у мікроструктурі, тому ПТБ зберігає дрібну пористість, а мікроструктура ПТБ термостабілізується. Оскільки цей корисний ефект пов’язано із захопленням газом, даний винахід охоплює також процеси, за якими здійснюють пряме включення нерозчинного газу, такого як карбонвмісний газ, до мікроструктури ПТБ, а потім навмисно частково спікають ПТБ для захоплення газу та створення дрібної стабільної пористості усередині ПТБ.

[0012] З урахуванням вищезазначеного додаткова дрібна пористість, навіть як прямий результат спікання, яке звичайно пов’язане з підвищенням теплопровідності, створюється способами за даним винаходом для протидії небажаним ефектам спікання, тим самим зберігаючи і, потенційно, збільшуючи пористість для збереження чи зниження теплопровідності ПТБ. В результаті, можуть бути спроектовані компоненти, розраховані на тонкіше ПТБ та/або, якщо можливо, меншу витрату охолоджувального повітря, тим самим зменшуючи технологічні витрати та вартість матеріалів і збільшуючи тривалість життя компонентів та ефективність двигуна.

[0013] Інші цілі та переваги даного винаходу будуть зрозумілішими з наведеного далі детального опису.

СТИСЛИЙ ОПИС КРЕСЛЕНЬ

[0014] Фігура 1 є перспективним видом лопаті турбіни високого тиску.

[0015] Фігура 2 схематично зображує поперечний розріз лопаті за Фігурою 1 вздовж лінії 2-2 і показує систему покриття для створення теплового бар'єру на лопаті за даним винаходом.

[0016] Фігури 3 та 4 є мікрофотографіями покриттів для створення теплового бар'єру, нанесених згідно з даним винаходом та за відомим рівнем техніки, відповідно, у тому стані, який вони мають безпосередньо після нанесення.

[0017] Фігури 5 та 6 є мікрофотографіями покриттів для створення термічного бар'єру за Фігурами 3 та 4, відповідно, після термообробки при приблизно 1200°C протягом приблизно 2 годин.

[0018] Фігури 7 та 8 є графіками, що порівнюють теплопровідності та густини, відповідно, покриттів для створення теплового бар'єру, одержаних за відомим рівнем техніки та за даним винаходом.

ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

[0019] Даний винахід загалом стосується компонентів, які зазнають дії високих температур, зокрема, таких компонентів, як сопла та лопаті турбін високого та низького тиску, бандажі, футеровка камери згоряння та обладнання форсажної камери газотурбінних двигунів. Приклад лопаті турбіни високого тиску 10 зображено на Фігурі 1. Лопать 10 загалом включає аеродинамічну поверхню 12, на яку спрямовані гарячі гази згоряння під час роботи газотурбінного двигуна і поверхня якої зазнає тому дії гарячих газів згоряння, а також дії оксидатії, корозії та ерозії. Аеродинамічна поверхня 12 захищена від агресивного робочого середовища системою покриття для створення теплового бар'єру (ПТБ), яку схематично зображено на Фігурі 2. Аеродинамічна поверхня 12 закріплена на диску турбіни (не зображений) за допомогою з'єднання ластівчиним хвостом, утвореним у кореневій ділянці 16 лопаті 10. У аеродинамічній поверхні 12 є канали охолодження 18, крізь які пропускають стравлюване повітря для відбору тепла від лопаті 10. Хоч переваги даного винаходу будуть описані з посиланням на лопать турбіни високого тиску 10, зображену на Фігурі 1, методи даного винаходу загалом застосовні до будь-якого компонента, на якому

може бути використане покриття для створення теплового бар'єру для захисту компонента від високотемпературного середовища.

[0020] Система ПТБ 20, представлена на Фігурі 2, включає металеве сполучне покриття 24, нанесене на поверхню субстрату 22, який типово є надміцним сплавом та основним матеріалом лопаті 10. В системах ПТБ, призначених для компонентів газотурбінних двигунів, сполучне покриття 24 типово є композицією з високим вмістом алюмінію, такою як зовнішнє покриття з MCoAlX -сплаву, чи дифузійним покриттям, таким як дифузійний алюмінід чи дифузійний платинований алюмінід типу, відомого фахівцям. Збагачені на алюміній сполучні покриття цього типу утворюють плівку оксиду алюмінію 28, яка виникає внаслідок оксидзації сполучного покриття 24. Плівка оксиду алюмінію утворює хімічний зв'язок між теплоізоляційним матеріалом чи ПТБ 26 і сполучним покриттям 24 та субстратом 22. ПТБ 26 на Фігурі 2 зображене як таке, що має стійку до напружень мікроструктуру стовпчастих зерен 30. Як відомо фахівцям, такі стовпчасті мікроструктури можуть бути одержані шляхом нанесення ПТБ 26 з використанням методики конденсації з парової фази, такої як EBPVD. Хоч значна частина наведеного далі дослідження буде зосереджена на стовпчастому ПТБ типу, представленого на Фігурі 2, вважається, що даний винахід може бути також застосовано до нестовпчастих ПТБ, нанесених такими способами, як плазмове напилення, включаючи напилення повітряною плазмою (APS). ПТБ цього типу має форму розплавлених “ляпок”, в результаті чого утворюється мікроструктура, яка характеризується розплюснутими зернами неправильної форми та певним ступенем неоднорідності та пористості.

[0021] Кращий теплоізоляційний матеріал для ПТБ 26 оснований на бінарній суміші оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію (YSZ), зокрема, на оксиді цирконію, частково стабілізованим оксидом ітрію. За даним винаходом можуть бути також використані інші керамічні матеріали, такі як оксид цирконію, повністю стабілізований оксидом ітрію, або оксид цирконію, частково чи повністю стабілізований оксидом церію, оксидом магнію, оксидом скандію та/або іншими оксидами. За одним з аспектів даного винаходу особливо придатним матеріалом для ПТБ є YSZ, який містить приблизно від 4 до 8 масових відсотків оксиду ітрію. ПТБ 26 наносять з товщиною, достатньою для забезпечення бажаного теплового захисту субстрату основи 22 та лопаті 10, звичайно від приблизно 75 до приблизно 300 мікрометрів.

[0022] В результаті процесів, якими наноситься ПТБ 26 окремі зерна 30 ПТБ 26 характеризуються мікроструктурними дефектами та порами 32 усередині зерен 30 і на

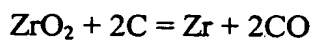
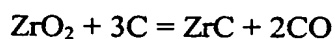
міжзеренних межах та поміж ними. Вважається, що дефекти та пори зменшують теплопровідність зерна 30 ПТБ і, отже, ПТБ 26 у цілому. Другим аспектом винаходу є збереження чи збільшення величини пористості у мікроструктурі ПТБ та стабілізація мікроструктури ПТБ під час перевищення розрахункового температурного режиму, яке інакше спричинює ріст зерен (укрупнення), спікання та перорозподіл пір за розміром, приводячи до укрупнення та/або зникнення дефектів та пір 32, наявність яких є бажаною. Обидва ці аспекти можуть бути досягнуті за даним винаходом шляхом співнанесення елементарного карбону в процесі нанесення покриття. Згідно з винаходом, збільшена величина дрібної відкритої пористості може бути створена у ПТБ 26 в процесі його нанесення шляхом співнанесення елементарного карбону та ізоляційного матеріалу (наприклад, YSZ) ПТБ 26, причому під час наступної дії високих температур утворюється додаткова дрібна пористість внаслідок виділення нерозчинних карбонвмісних газів з карбону, які потім захоплюються усередині ПТБ 26 в результаті часткового спікання ПТБ 26. За іншим варіантом другий аспект може бути здійснені шляхом прямого введення нерозчинного газу до ПТБ 26 методом просочування, а потім часткового спікання ПТБ 26 для захоплення введенного газу.

[0023] Кращим способом співнанесення карбону та теплоізоляційного матеріалу ПТБ 26 є випаровування одного чи кількох зливків теплоізоляційного матеріалу і карбону та/або сполуки карбону. Прикладом придатного джерела карбону є графіт, а придатні сполуки карбону включають карбід цирконію (ZrC), карбід титану (TiC), карбід танталу (TaC) та карбід молібдену (Mo_2C). Вважається, що додаткова пористість, яка утворюється при цьому, є результатом ефекту екранування, який спостерігається при нанесенні двох нерозчинних фаз методом EBPVD. Більш конкретно, вважається, що “первинна” пористість утворюється навколо осаджуваних кластерів елементарного карбону (і, можливо, кластерів карбідів, оксикарбідів, нітридів і т.п., які усі є нерозчинними в YSZ) під час EBPVD в результаті блокування доступу потоку парів оксиду цирконію у безпосередню близькість до кластерів другої фази. Було відзначено, що іншим корисним ефектом співнанесення кластерів карбону (і, можливо, карбідних кластерів) методом EBPVD є утворення багатьох додаткових поверхонь розділу, асоційованих із субзеренними межами, можливо, внаслідок причин, пов’язаних, певно, з тим, що присутність карбону промотує нуклеацію нових субзерен та інгібує дифузійні процеси росту зерен. У результаті відбувається постійна нуклеація нових зерен, що приводить до утворення високодисперсної субзернистої структури ПТБ з численними поверхнями розділу, які знижують теплопровідність крізь зерна ПТБ. Рівні

відкритої пористості, що спостерігаються в ПТБ, нанесених у відповідності з даним винаходом, значно вищі, ніж для ПТБ на основі YSZ, нанесених з ідентичного джерела матеріалу YSZ (без джерела карбону) за ідентичних умов. Якщо ПТБ на основі YSZ, що звичайно наносяться методом EBPVD, мають рівні відкритої пористості не більш, ніж приблизно 15-20 об'ємних відсотків, вважається, що даний винахід дає змогу досягти рівнів відкритої пористості принаймні порядку 25 об'ємних відсотків, а типові рівні відкритої пористості складають від приблизно 30 до приблизно 35 об'ємних відсотків.

[0024] Високодисперсна “вторинна” пористість виникає за даним винаходом в результаті здійснення реакції елементарного карбону (і, можливо, карбідів) з киснем з утворенням монооксиду карбону (CO) та/або іншого карбонвмісного газу (наприклад, діоксиду карбону CO₂) під час перевищення розрахункового температурного режиму (наприклад, вище приблизно 950⁰C). Внаслідок того, що первинна пористість оточує осадовий карбон, існує достатній об'єм пір для виділення карбонвмісних газів з утворенням дуже дрібних пір (“мікропори”) усередині ПТБ. По мірі утворення монооксиду карбону та втрати певної частини вихідної первинної пористості в результаті укрупнення пір та їх перерозподілу за розміром під час спікання певна частина монооксиду карбону захоплюється у мікропорах. Вважається, що захоплений газ протидіє енергії поверхневого натягу, яка є рушійною силою укрупнення (злиття) пір під час спікання. Таким чином, на додаток до зниження густини та теплопровідності ПТБ 26 додаткова дрібна пористість, що може бути створена за даним винаходом, є термостабільною, тобто не сприйнятливою до усадкової деформації.

[0025] Додаткова пористість може також частково утворюватися за однією чи обома з таких реакцій:



Ці реакції, як описано в літературі, відбуваються в інтервалі температур від приблизно 900⁰C до приблизно 1200⁰C, якщо при цьому підтримується достатньо низький вакуум порядку 10⁻⁴-10⁻⁵ тор (приблизно 1,33×10⁻⁴-1,33×10⁻⁵ мбар) (оскільки рівноважний тиск монооксиду карбону дуже низький, наприклад, приблизно 10⁻⁴ тор при 870⁰C). Згідно з цією теорією за таких умов при нанесенні методом EBPVD будуть утворюватися цирконій та карбід цирконію, і навколо цих частинок у результаті ефекту екранування під час процесу EBPVD буде утворюватися первинна пористість. При наступному нагріванні буде утворюватися газоподібний монооксид карбону, приводячи до утворення нової вторинної пористості

усередині ПТБ 26 та його зерен 30, а також монооксид карбону (та/або діоксид карбону чи інший карбонвмісний газ), захоплений в мікропорах, які є залишками вихідної первинної пористості. Потенційними побічними продуктами вказаних вище реакцій є також карбіди (наприклад, ZrC) та оксикарбіди (наприклад, ZrO_xC_y), які можуть сприяти стабілізації мікропористої структури ПТБ 26 шляхом закріплення та зміцнення міжзеренних меж та пір 32 ПТБ 26.

[0026] Як було вказано раніше, принаймні деякі з корисних ефектів, що можуть бути досягнуті за даним винаходом, можуть бути також одержані шляхом прямого введення нерозчинного газу до ПТБ 26, а потім часткового спікання ПТБ 26 для захоплення газу та утворення дрібної стабільної вторинної пористості усередині ПТБ 26. Придатні для цього гази включають монооксид карбону, діоксид карбону, діоксид сульфуру, азот та аргон, які можуть бути введені в ПТБ 26 під час нанесення ПТБ 26 або в результаті обробки після нанесення. В будь-якому випадку має бути проведена стадія навмисного нагрівання для проведення принаймні часткового спікання ПТБ 26 з метою закриття відкритої пористості, яка дала змогу газу проникнути до ПТБ 26, тим самим запобігаючи виходу газу. Наприклад, в процесі обробки після нанесення ПТБ 26 може бути поміщене в камеру під вакуумом, після чого в камеру подають нерозчинний газ для заповнення відкритої пористості ПТБ 26. Потім пористість закривають шляхом нагрівання ПТБ 26 (краще в атмосфері нерозчинного газу) до температури приблизно $950^{\circ}C$ чи більше для ПТБ з YSZ. Після закриття пори, що містять газ, будуть стабілізовані проти подальшого ущільнення тиском захопленого нерозчинного газу.

[0027] Хоч наведене вище обговорення стосується насамперед стовпчастого ПТБ типу, зображеного на Фігурі 2, корисні ефекти винаходу можуть бути також досягнуті при використанні нестовпчастих ПТБ, нанесених такими методами, як плазмове напилення. Як згадувалось раніше, нанесений плазмовим напиленням ПТБ утворено з розплавлених “ляпок”, внаслідок чого зерниста структура характеризується сплюсненими зернами неправильної форми, оточеними неоднорідною пористістю. За даним винаходом можна зберігати ефективну величину пористості для стабілізації мікроструктури ПТБ під час перевищення розрахункового температурного режиму шляхом співнанесення порошків елементарного карбону чи сполук на основі карбону та матеріалу ПТБ, наприклад, шляхом одночасного напилення порошків графіту та YSZ або напилення порошку YSZ з графітовим покриттям. При наступній термічній обробці, достатній для часткового спікання ПТБ, буде виділятися карбонвмісний газ, а частина існуючої відкритої пористості закривається. За

іншим варіантом нерозчинний газ може бути введено безпосередньо до ПТБ 26 в процесі обробки після нанесення, як описано вище. В будь-якому випадку процес та результат відрізняються від тих, що забезпечуються патентом США № 5906895 на ім'я Hamada et al., у якому Hamada et al. описують створення нанесеного плазмовим напиленням ПТБ, яке чи то містить “ляпки” карбідів або іншої високотемпературної сполуки, чи то просочується газоподібними вихідними матеріалами для утворення карбідного покриття (чи покриття з іншої високотемпературної сполуки) на міжляпкових межах ПТБ. Жодне з цих ПТБ не може містити захоплений газ внаслідок відкритого характеру пір нанесеного плазмовим напиленням ПТБ.

[0028] В ході досліджень, що привели до цього винаходу, ПТБ з YSZ наносили методом EBPVD на зразки, виготовлені з суперсплаву Rene N5, на які було нанесене сполучне покриття алюмініду платини (PtAl). На деякі зразки покриття наносили шляхом випаровування окремих зливок графіту та 7%YSZ (оксид цирконію, стабілізований приблизно 7 % мас. оксиду ітрію). Графітові зливки включали вольфрамовий ковпачок, який під час EBPVD утворює розплавлену поверхневу лунку, крізь яку випаровується карбон, згідно з патентом США № 5296274, виданим на ім'я Movchan et al. Аналогічно до процесів EBPVD за відомим рівнем техніки зразки завантажують до камери для нанесення покриття таким чином, щоб вони утримувались над зливками, і камери відкачують до одержання неповного вакуума від приблизно $4,7 \times 10^{-4}$ до приблизно $6,6 \times 10^{-4}$ тор (від приблизно $6,3 \times 10^{-4}$ до приблизно $8,8 \times 10^{-4}$ мбар). Потім зразки нагрівають до температури в інтервалі приблизно 900-1000°C і при обертанні зразків зі швидкістю приблизно 25 об/хв використовують дві електронно-променеві пушки, що працюють на рівнях потужності приблизно 19,5 кВт та 23 кВт, щоб спрямувати електронні пучки на зливки YSZ та графіту, відповідно, та розплавити поверхню зливок для утворення парової хмари, яка містить оксид цирконію, монооксид цирконію, цирконій, ітрій, оксид ітрію, оксиди ітрію з нижчими ступенями окислення, кисень та карбон. Пари наносять (конденсують) на поверхні зразків з утворенням ПТБ, товщина яких становить приблизно 150 мікрометрів. Кожне з одержаних покриттів (далі позначається як 7%YSZ+C) містить дисперсію карбону (твердий графіт) і, можливо, карбиду цирконію, що накопичувались навколо дефектів, пір та субзерен (поверхні розділу усередині зерен) мікроструктури YSZ під час росту окремих зерен. Кількість нанесеного карбону (далі позначається як “низька”, “середня” чи “висока”) визначається положенням кожного зразка по відношенню до графітової лунки, причому ті з них, що розташовані ближче до лунки, одержують вищу концентрацію карбону, ніж ті, що знаходяться ближче до лунки YSZ. На

інші зразки наносять покриття в описаний вище спосіб, але випаровують лише зливов 7%YSZ для нанесення звичайного ПТБ з матеріалу 7%YSZ.

[0029] Кожна з Фігур 3 та 4 є зробленими зі збільшенням 5000× мікрофотографіями одного зі зразків із покриттями 7%YSZ+C та 7%YSZ, відповідно, у стані на момент нанесення. Виміряна величина відкритої пористості зразків 7%YSZ+C становила приблизно 32 об'ємних відсотки порівняно з 12 об'ємними відсотками для звичайних 7%YSZ-зразків. Потім зразки піддавали старінню при приблизно 1200 °C протягом приблизно двох годин. Фігури 5 та 6 є мікрофотографіями зістарених зразків 7%YSZ та 7%YSZ+C, відповідно. З порівняння Фігур 3 та 5 можна побачити, що в зразках 7%YSZ+C утворюється високодисперсна пористість, яку можна пояснити проходження реакції між карбоном та киснем, що дифундує усередину ПТБ. Кількість нанесеного карбону, певно, впливає на густину ПТБ після старіння, причому ПТБ, що містять низькі, середні та високі концентрації карбону, мали середні значення густини приблизно 4,835, 4,615 та 4,555 г/куб.см, відповідно.

[0030] Після старіння при приблизно 1200°C протягом приблизно двох годин вимірювали теплопровідність та густину кожного зразка. Одержані дані зведені на Фігурах 7 та 8, де наведені інтервали розподілу, стандартні відхилення та середні значення. Теплопровідності для 7%YSZ+C та базового зразка 7%YSZ були виміряні при приблизно 890°C і наведені в Таблиці I нижче. Величина “% різниці” визначалась на основі середніх значень теплопровідності зразків 7%YSZ+C по відношенню до базових зразків 7%YSZ.

Таблиця I

Зразок	Середнє (Вт/хв·К)	Станд.відхил	% різниці
7%YSZ	2,2	0,17	-
7%YSZ+C	1,8	0,13	-13,0

Результати цих дослідів є вагомим свідченням на користь впливу домішок карбону на теплопровідність та пористість ПТБ на основі YSZ. Знижена теплопровідність зразків 7%YSZ+C узгоджується зі збільшеною пористістю, що спостерігається. Крім того, результати свідчать, що зразки 7%YSZ+C мають більш стабільну мікроструктуру, ніж зразки 7%YSZ, внаслідок чого зразки 7%YSZ+C зберігають нижчу теплопровідність під час старіння при 1200°C.

[0031] Хоч даний винахід описано на прикладі кращого варіанта втілення, зрозуміло, що фахівець в цій галузі зможе адаптувати його для використання в інших формах. Згідно з цим обсяг винаходу має обмежуватись лише наведеною далі формулою винаходу.

Патентний повірений, реєст. № 150



Я.С.Портна

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб формування покриття для створення теплового бар'єру (26) на поверхні компонента (10), який включає стадію формування покриття для створення теплового бар'єру (26) з теплоізоляційного матеріалу, що містить елементарний карбон та/або газ, нерозчинний в теплоізоляційному матеріалі, причому елементарний карбон та газ знаходяться в порах (32), розташованих усередині зерен і на межзеренних межах теплоізоляційного матеріалу та поміж ними, і кількість елементарного карбону та/або нерозчинного газу є достатньою для термостабілізації мікроструктури теплоізоляційного матеріалу.

2. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що стадія формування включає співвипаровування карбону та теплоізоляційного матеріалу при підвищеній температурі.

3. Спосіб за п.2, який відрізняється тим, що стадія формування включає нанесення покриття для створення теплового бар'єру (26) методом електронно-променевої конденсації з парової фази, в ході якого одночасно випаровують зливки теплоізоляційного матеріалу та зливки карбонвмісного чи карбідвмісного матеріалу.

4. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що стадія формування включає нанесення покриття для створення теплового бар'єру (26), просочення покриття для створення теплового бар'єру нерозчинним газом, а потім нагрівання покриття для створення теплового бар'єру (26) для закриття принаймні частини пір (32) та захоплення нерозчинного газу усередині замкнених пір (32).

5. Спосіб за п.4, який відрізняється тим, що нерозчинний газ є щонайменше одним газом, обраним з групи, що складається з монооксиду карбону, діоксиду карбону, діоксиду сульфору, азоту та аргону.

6. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що принаймні деякі пори (32) захоплюють нерозчинний газ, причому пори (32), які містять нерозчинний газ, є стійкими до спікання, укрупнення пір та перерозподілу пір за розміром.

7. Спосіб за п.6, який відрізняється тим, що нерозчинний газ є карбонвмісним газом, захопленим у порах шляхом нагрівання покриття для створення теплового бар'єру (26) до температури, достатньої для виділення карбонвмісного газу з елементарного карбону і часткового спікання теплоізоляційного матеріалу для закриття принаймні деяких пір (32).

8. Спосіб за п.7, який відрізняється тим, що стадія нагрівання здійснюється при температурі принаймні 950°C.

9. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що покриття для створення теплового бар'єру (26) включає стовпчасті зерна (30).

10. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що теплоізоляційний матеріал є оксидом цирконію, стабілізованим оксидом ітрію.

11. Спосіб формування покриття для створення теплового бар'єру (26) на поверхні компонента (10), який включає стадію формування покриття для створення теплового бар'єру (26) при підвищеній температурі шляхом співвипаровування карбону та теплоізоляційного матеріалу для термостабілізації пір (32) у мікроструктурі теплоізоляційного матеріалу.

12. Спосіб за п.11, який відрізняється тим, що стадія формування включає нанесення покриття для створення теплового бар'єру (26) методом електронно-променевої конденсації з парової фази, в ході якої одночасно випаровують зливоч теплоізоляційного матеріалу та другий зливоч карбонвмісного чи карбідвмісного матеріалу.

13. Спосіб за п.12, який відрізняється тим, що другий зливоч включає графіт.

14. Спосіб за п.11, який відрізняється тим, що в результаті стадії формування покриття для створення теплового бар'єру (26) має мікроструктуру з порами (32) та субзеренними поверхнями розділу усередині і на межзеренних межах мікроструктури та поміж ними, причому пори (32) утворюють відкриту пористість у покритті для створення теплового бар'єру (26), яка складає щонайменше 25 об'ємних відсотків покриття для створення теплового бар'єру (26), принаймні деякі з пір (32) містять елементарний карбон

та/або карбонвмісний газ, і елементарний карбон та/або карбонвмісний газ присутні в кількості, достатній для термостабілізації мікроструктури теплоізоляційного матеріалу.

15. Спосіб за п.14, який відрізняється тим, що принаймні деякі з пір (32) захоплюють нерозчинний газ, причому пори (32), що містять нерозчинний газ, є стійкими до спікання, укрупнення пір та перерозподілу пір за розміром.

16. Спосіб за п.14, який відрізняється тим, що додатково включає стадію нагрівання покриття для створення теплового бар'єру (26) до температури, достатньої для виділення карбонвмісного газу з елементарного карбону та часткового спікання теплоізоляційного матеріалу для закриття принаймні деяких з пір (32).

17. Спосіб за п.16, який відрізняється тим, що стадія нагрівання проводиться при температурі принаймні 950 °С.

18. Спосіб за п.14, який відрізняється тим, що додатково включає стадію нагрівання покриття для створення теплового бар'єру (26) до температури, достатньої для виділення карбонвмісного газу з елементарного карбону та утворення додаткових пір (32), які захоплюють карбонвмісний газ.

19. Спосіб за п.18, який відрізняється тим, що стадія нагрівання приводиться при температурі принаймні 950 °С.

20. Спосіб за п.11, який відрізняється тим, що теплоізоляційний матеріал є оксидом цирконію, стабілізованим оксидом ітрію, а покриття для створення теплового бар'єру (26) включає стовпчасті зерна (30).

21. Спосіб формування покриття для створення теплового бар'єру (26) на поверхні компонента (10), який включає стадії:

нанесення покриття для створення теплового бар'єру (26) на поверхню компонента (10), причому покриття для створення теплового бар'єру (26) має мікроструктуру з порами (32) та субзеренними поверхнями розділу усередині і на межзеренних межах мікроструктури та поміж ними,

просочення покриття для створення теплового бар'єру (26) газом, нерозчинним у теплоізоляційному матеріалі, і

нагрівання покриття для створення теплового бар'єру (26) для закриття принаймні деяких з пір (32) та захоплення нерозчинного газу у закритих порах (32).

22. Спосіб за п.21, який відрізняється тим, що нерозчинний газ є щонайменше одним газом, обраним з групи, що складається з монооксиду карбону, діоксиду карбону, діоксиду сульфору, азоту та аргону.

23. Спосіб за п.21, який відрізняється тим, що стадія нанесення здійснюється методом електронно-променевої конденсації з парової фази.

24. Спосіб за п.21, який відрізняється тим, що стадія нагрівання проводиться при температурі принаймні 950 °C.

25. Спосіб за п.21, який відрізняється тим, що теплоізоляційний матеріал є оксидом цирконію, стабілізованим оксидом ітрію, а покриття для створення теплового бар'єру (26) включає стовпчасті зерна (30).

26. Покриття для створення теплового бар'єру (26) на поверхні компонента (10), яке включає теплоізоляційний матеріал, що містить елементарний карбон та/або газ, нерозчинний в теплоізоляційному матеріалі, причому елементарний карбон та/або нерозчинний газ знаходяться в порах (32), розташованих усередині зерен і на межзеренних межах теплоізоляційного матеріалу та поміж ними, а кількість елементарного карбону та/або нерозчинного газу достатня для термостабілізації мікроструктури теплоізоляційного матеріалу.

27. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.26, яке відрізняється тим, що принаймні деякі з пір (32) містять елементарний карбон.

28. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.26, яке відрізняється тим, що принаймні деякі з пір (32) захоплюють нерозчинний газ.

29. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.28, яке відрізняється тим, що нерозчинний газ є щонайменше одним газом, обраним з групи, що складається з монооксиду карбону, діоксиду карбону, діоксиду сульфуру, азоту та аргону.

30. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.26, яке відрізняється тим, що принаймні деякі з пір (32) містять елементарний карбон, а принаймні деякі з пір (32) захоплюють нерозчинний газ, причому нерозчинний газ є карбонвмісним газом.

31. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.26, яке відрізняється тим, що мікроструктура покриття для створення теплового бар'єру (26) включає стовпчасті зерна (30).

32. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.26, яке відрізняється тим, що теплоізоляційний матеріал є переважно оксидом цирконію, стабілізованим оксидом ітрію.

33. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.26, яке відрізняється тим, що покриття для створення теплового бар'єру (26) має рівень відкритої пористості щонайменше 25 об'ємних відсотків.

34. Покриття для створення теплового бар'єру (26) на поверхні виготовленого з суперсплавом компонента (10), яке включає:

сполучне покриття (24) на компоненті (10),

теплоізоляційний матеріал, що має стовпчасту мікроструктуру з порами (32) та субзеренними поверхнями розділу усередині і на межзеренних межах мікроструктури та поміж ними, причому принаймні деякі з пір (32) містять елементарний карбон та/або карбонвмісний газ для протидії спіканню, укрупненню зерен та перерозподілу пір за розміром усередині теплоізоляційного матеріалу і тим самим термостабілізують мікроструктуру.

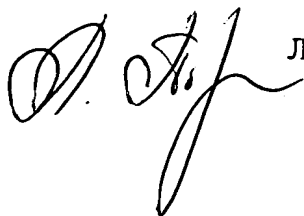
35. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.34, яке відрізняється тим, що теплоізоляційний матеріал є оксидом цирконію, стабілізованим оксидом ітрію.

36. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.34, яке відрізняється тим, що принаймні деякі з пір (32) захоплюють карбонвмісний газ.

37. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.36, яке відрізняється тим, що захоплений карбонвмісний газ є монооксидом карбону.

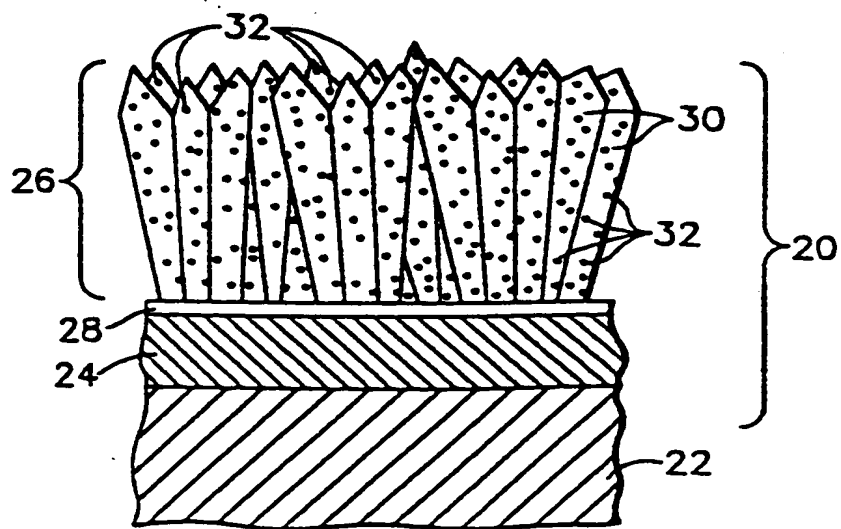
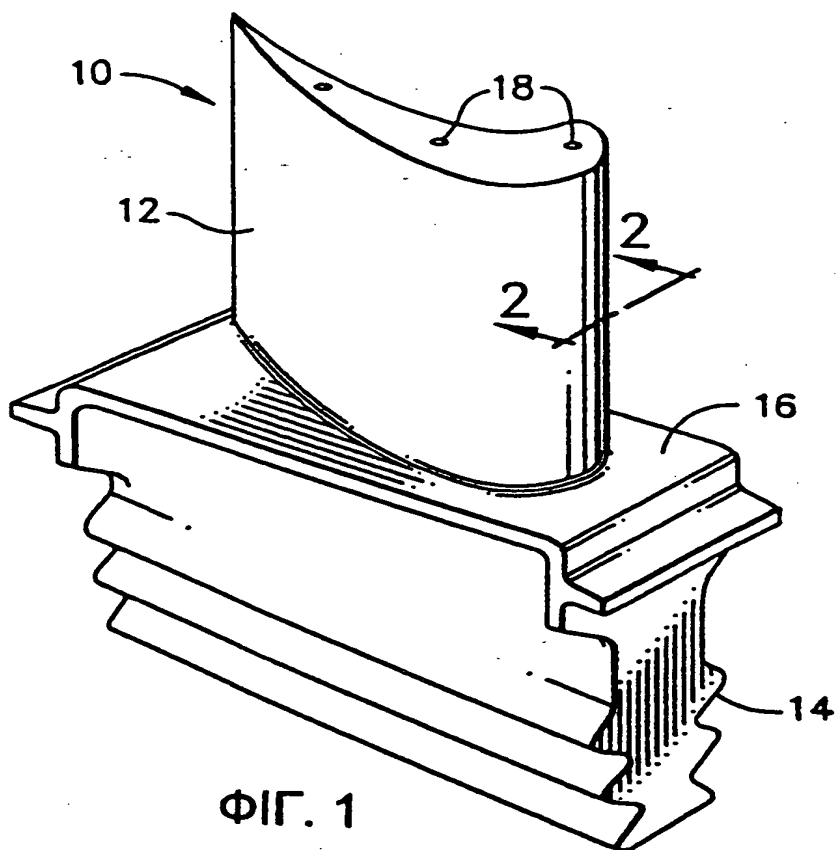
38. Покриття для створення теплового бар'єру (26) за п.34, яке відрізняється тим, що покриття для створення теплового бар'єру (26) має рівень відкритої пористості щонайменше 25 об'ємних відсотків.

Патентний повірений, реєст.№ 150

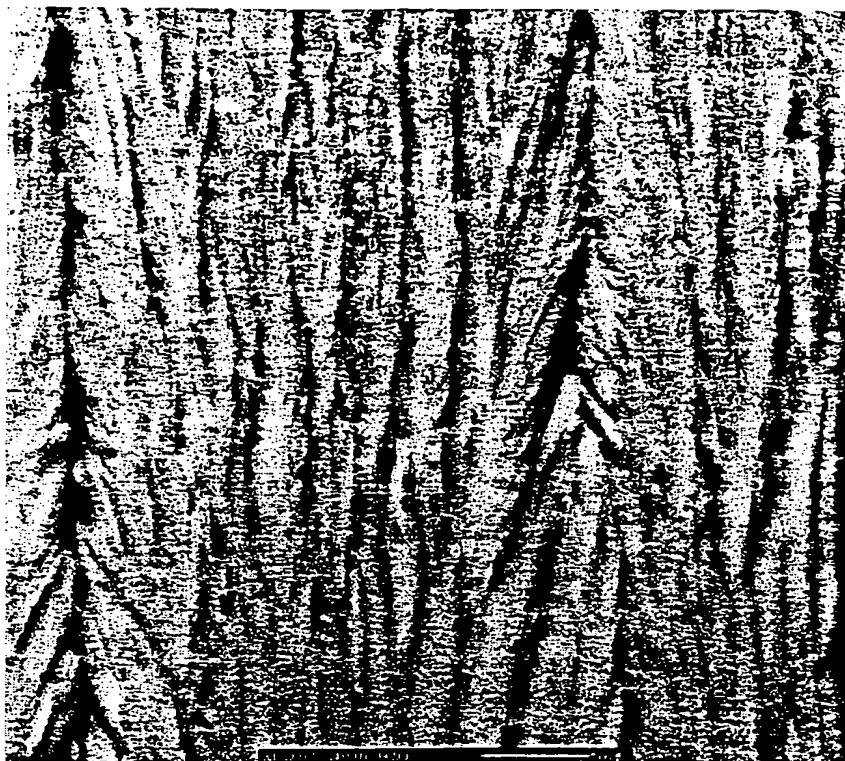


Л.С. Портна

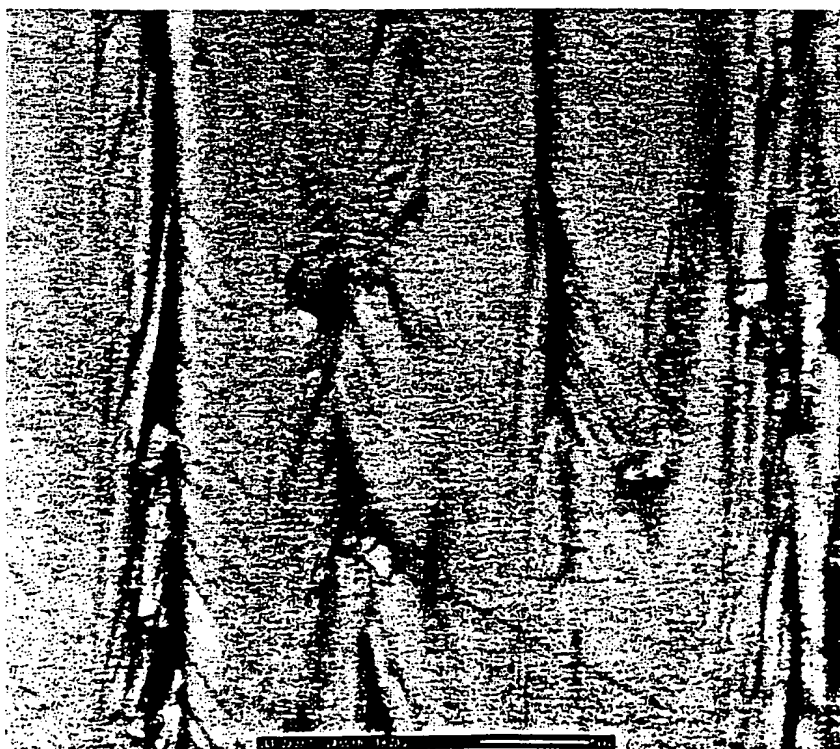
ТЕРМОСТАБІЛІЗОВАНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ
СТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОГО БАР'ЄРУ ТА
СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ



**ТЕРМОСТАБІЛІЗОВАНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ
СТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОГО БАР'ЄРУ ТА
СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ**

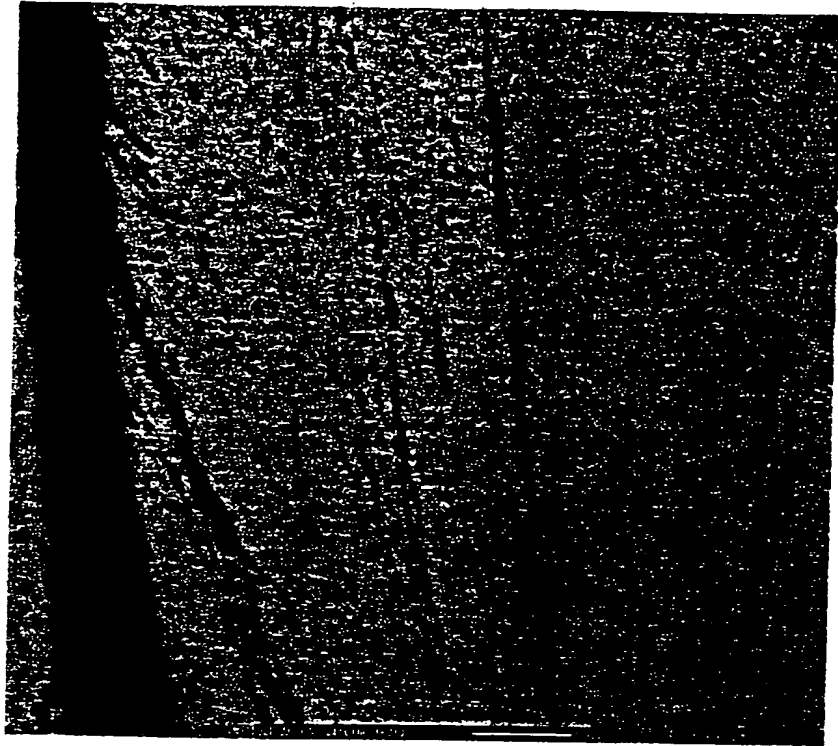


ФІГ. 3

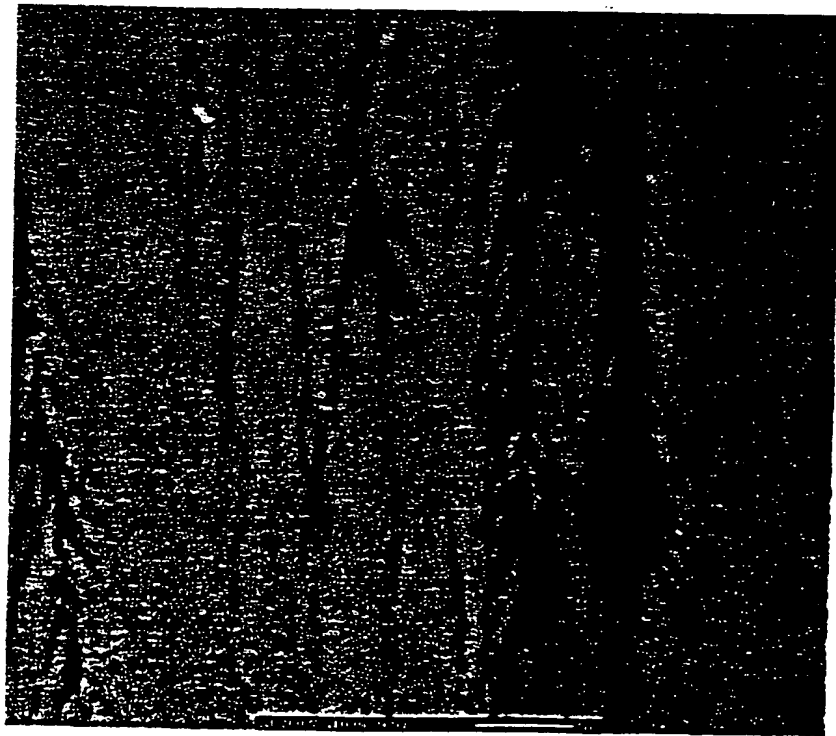


ФІГ. 4

ТЕРМОСТАБІЛІЗОВАНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ
СТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОГО БАР'ЄРУ ТА
СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

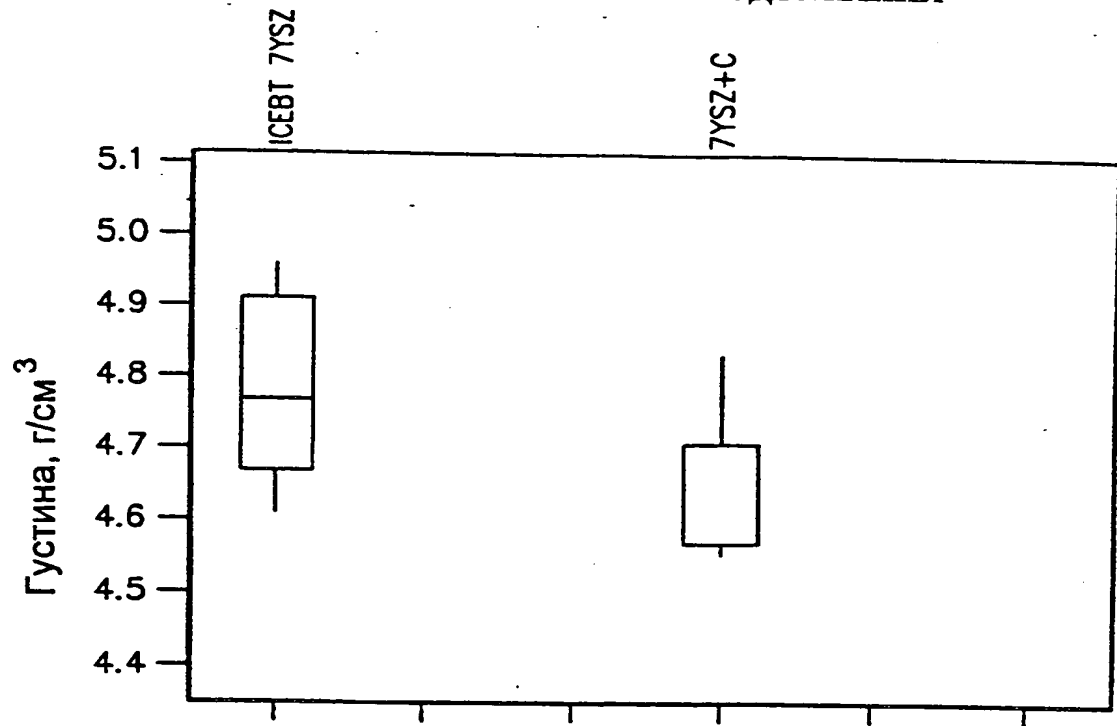


ФІГ. 5

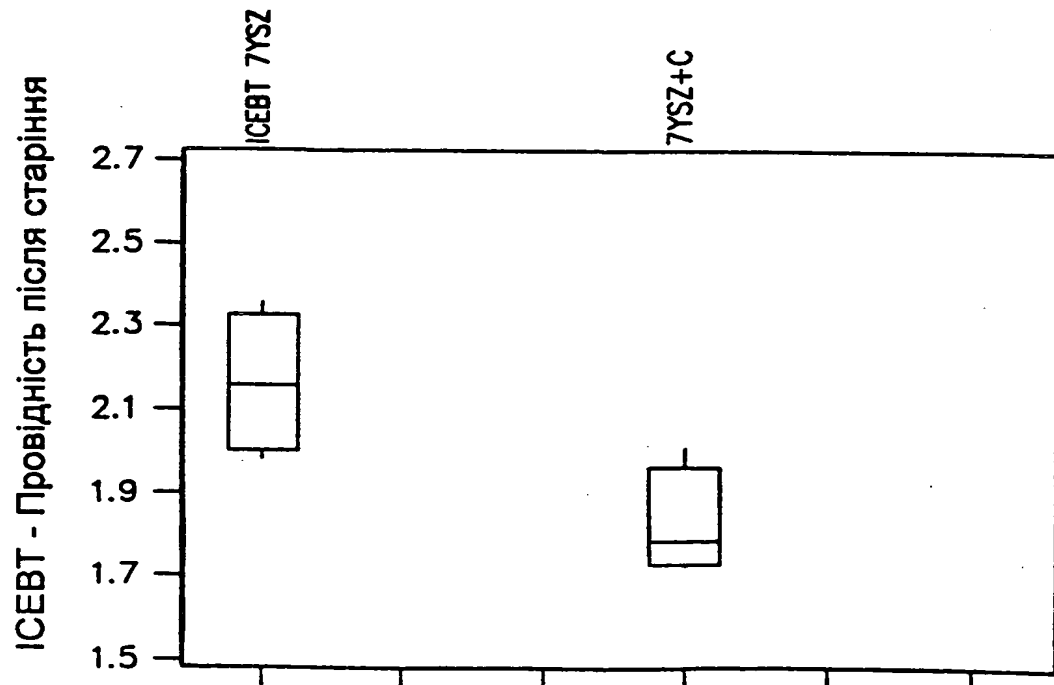


ФІГ. 6

ТЕРМОСТАБІЛІЗОВАНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ
СТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОГО БАР'ЄРУ ТА
СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ



ФІГ. 7



ФІГ. 8

ПОКРИТТЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ТЕПЛОВОГО БАР'ЄРУ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

Реферат

Покриття для створення теплового бар'єру (ПТБ 26) і спосіб формування ПТБ (26) на компоненті (10), яке характеризується стабілізованою мікроструктурою, що є стійкою до росту зерен, спікання та укрупнення чи злиття пір під час перевищення розрахункового температурного режиму. ПТБ (26) містить елементарний карбон та/або карбонвмісний газ, що збільшує величину первісної пористості ПТБ (26) та створює додаткову закриту пористість усередині ПТБ (26) під час наступної високотемпературної обробки. Перший метод включає введення дрібнокристалічного елементарного карбону в мікроструктуру ПТБ шляхом випаровування. Другий метод полягає в прямому введенні нерозчинного газу, такого як карбонвмісний газ, до ПТБ (26), яке знаходиться у стані на момент нанесення, а потім частковому спіканні ПТБ (26) для захоплення газу та створення тонкодисперсної стабільної пористості усередині ПТБ (26).